Ueber die elektromotorische Kraft einiger geschmolzener Halogen-Schwermetallketten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Milton G. Fox

Cincinnati, U. S. A.

Zürich.
Druck von J. Leemann vorm. J. Schabelitz.
1907.

Ueber die elektromotorische Kraft einiger geschmolzener Halogen-Schwermetallketten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Milton G. Fox

Cincinnati, U. S. A.

ACAD. LIBRARY BERL.

Zürich.
Druck von J. Leemann vorm. J. Schabelitz.
1907.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *August Hagenbach.*

Basel, den 14. November 1906.

Der Dekan:

Prof. Dr. **Karl Von der Mühll.**

Die folgende Arbeit wurde unternommen auf Anregung von Herrn Professor *Lorenz,* und zwar wurde mir folgende Aufgabe gestellt:

Es ist die E. M. K. von Ketten zu bestimmen, welche nach dem Schema: Metall/Metallhalogen/Halogen (geschmolzen) zusammengesetzt sind.

Insbesondere soll die Bleichloridkette untersucht werden. Behufs Ausführung dieser Messungen sind vorher die Eigenschaften der $Cl_2/\overline{Cl}$-Elektrode bei hoher Temperatur festzustellen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0046

I. Einleitung.

Die erste Bestimmung der Polarisation der Blei/-Bleichlorid/Chlor-Kette wurde von *Lorenz* und *Czepinski*[1]) ausgeführt. Für das Experiment wurde eine einfache V-Röhre verwendet, Bleichlorid wurde elektrolysiert und die E. M. K. der Polarisation gemessen; dieselbe ergab sich zu 1,17 Volt bei 600° C. Ausserdem wurde die E. M. K. der Kette in folgender Weise bestimmt. Anstatt die Zelle mit dem Strom zu polarisieren, wurde mittels einer Dochtkohle gasförmiges Chlor in die Schmelze eingeleitet und die E. M. K. der Kette

$$C|Pb_{fl} \mid PbCl_{2\,fl} \mid Cl_{2\,gas}|C$$

bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die E. M. K. ergab sich in Uebereinstimmung mit dem Wert für die Polarisation. Bei allen diesen Versuchen trat eine Bleinebelwanderung nach der Anode auf, was sich durch Trübung der Schmelze bemerkbar machte. *Lorenz,* der zuerst auf die sogenannten Metallnebel in den Schmelzflüssen hingewiesen hat, äussert sich wie folgt: „Die Metalle verteilen sich bei höheren Temperaturen in den Schmelzen in Gestalt gröberer und feinerer Tröpfchen und äusserst feiner, erst bei stärkeren Vergrösserungen auflösbarer Nebel."

[1]) *Lorenz,* Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 23.

Von diesen Versuchen wurden diejenigen, welche sich auf die Polarisation beziehen, von *R. Lorenz* und *O. H. Weber*[1]) wiederholt, jedoch war jetzt die Versuchsanordnung dahin abgeändert, dass die Elektroden eingekapselt wurden, um die Diffusion des eben erwähnten Bleinebels nach der Anode zu verhindern. Die Experimente wurden so ausgeführt, dass das Bleichlorid für eine gewisse Zeit elektrolysiert und die Polarisation gemessen, während Chlor durch die Docht-Elektrode (Anode) eingeführt wurde. Die Resultate bei verschiedenen Graden der Trennung der Elektroden, welche nunmehr untersucht wurden, sind die folgenden.[2]) Wenn die Trennung sehr gering ist, fallen mit steigender Temperatur die Werte der Polarisation schon etwa 80°—70° unterhalb des Siedepunktes rasch ab. Je grösser jetzt die Trennung der Elektroden gemacht wurde, um so höher werden die Werte der Polarisation und um so kleiner sind die Temperaturkoeffizienten. „Bei der durchgreifendsten Trennung von Anoden- und Kathodenraum, wie sie bei der definitiven Anordnung dieser Versuche getroffen wurde, ergaben sich schliesslich die höchsten Werte für die Polarisation, die kleinsten für den Temperaturkoeffizienten und hinsichtlich des abfallenden Kurvenastes die stärkste Verschiebung in die hohen Temperaturen.“ Der höchste Wert, der sich bei 600° C. ergab, war 1,22 Volt, welche Spannung etwa 5 % höher ist als diejenige, welche *Czepinski* bei nicht getrennten Elektroden erhalten hat. Die höchsten Werte bei 500° bis 900° (im Falle der getrennten Elektroden) wurden von *Lorenz* benützt, um die Reaktionswärme nach dem zwei-

[1]) *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 197—201, und Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. XXI, S. 305—360 (1899)

[2]) *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 48

ten thermodynamischen Hauptsatz zu ermitteln, um dann diese Werte mit dem Wert der Reaktionswärme, welchen thermochemische Versuche ergaben, zu vergleichen.

Die Annahme, dass die höchsten Werte die richtigen sind, wird durch die Untersuchungen von *Lorenz* und *Helfenstein* [1]) über das *Faraday*'sche Gesetz bei geschmolzenen Salzen unterstützt. Sie ermittelten bei der Elektrolyse von Bleichlorid in einer gewöhnlichen V-Röhre, dass die Stromausbeute an Blei bei niedrigen Temperaturen (500°—600°) zwischen 87 % und 97 %, je nach der Stromstärke, liegt und dass mit steigenden Temperaturen die Ausbeute schnell abnimmt. Die Versuche wurden dann wiederholt bei einer Temperatur von 520° auf drei verschiedene Arten, nämlich einmal mit eingekapselter Kathode, dann mit eingekapselter Anode und schliesslich mit beiden Elektroden eingekapselt. Es ergab sich, dass die Einkapselung der Anode gegenüber derjenigen der Kathode von weit geringerer Bedeutung für die Ausbeute ist; die letztere beträgt nämlich bei eingekapselter Anode 97,95 % gegenüber 99,46 % bei eingekapselter Kathode. Die Stromausbeute bei Einkapselung beider Elektroden ergab sich zu 99,98 %, das heisst annähernd 100 %, die nach dem *Faraday*'schen Gesetz erwartet werden sollten. Diese Werte sind im Gegensatz zu denjenigen bei nicht eingekapselten Elektroden unabhängig von der Stromstärke und nur sehr wenig mit der Temperatur veränderlich. Durch die Einkapselung der Elektroden wurde offenbar erreicht, dass an die Anode kein Metallnebel gelangt, was die Stromausbeute verringert.

---

[1]) *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. II S. 17 u. 91; auch Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. XXIII, S. 255, (1900).

Auf Grund dieser Untersuchungen hat *Lorenz* [1]) die Theorie von den Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze entwickelt. Der Vollständigkeit halber sei daraus das Folgende zitiert. „Eine der allgemeinsten Kombinationen der erwähnten Störungen (mechanische Verluste, Verdampfung, chemische Nebenreaktion, Bildung niederer Verbindungsstufen an der Kathode, Bildung höherer Verbindungsstufen an der Anode, Metallnebel) ist die, dass durch Diffusionsprozesse und in viel stärkerem Masse durch die thermischen Wirbelbewegungen, welche in den geschmolzenen Elektrolyten in hohem Grade vorhanden sind, die an der Anode und die an der Kathode entstehenden Stoffe durcheinander gewirbelt werden und in diesem Zustande weitere Nebenreaktionen veranlassen. Meist laufen diese auf Wiedervereinigung der an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandteile unter Regeneration des ursprünglichen Produktes hinaus.“ Bei der als eine der Störungen erwähnten Bildung niederer Verbindungsstufen an der Kathode werden die gebildeten Produkte immerwährend nach der Anode übergeführt, um dort zu dem ursprünglichen Elektrolyten regeneriert zu werden. „Es lässt sich daher diese Strömung vergleichen mit einem elektrischen Strome, der den Elektrolyten in umgekehrter Richtung wie der elektrolysierende Strom durchfliesst und von jener Stärke ist, wie sie der Quantität der entgegengesetzt reagierenden Stoffe bei der Elektrolyse entspricht. *Helmholtz* [2]) nannte diesen Strom ‚Konvektionsstrom‘, den man auch in neuerer Zeit ‚Reststrom‘ nennt.“ Dieser Konvektionsstrom ist mit einer Depolarisation an den Elektroden,

[1]) *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. II, S. 33 u. ff.

[2]) *Poggendorf*, Ann. d. Physik, Bd. 150, S. 483 (1873).

besonders der Anode, verbunden. Um die Störungen durch das Auftreten des Konvektionsstromes zu verhindern, wurden eben, wie früher erwähnt, die Elektroden eingekapselt.

Lorenz und *Sacher* [1]) führten nun die Polarisations-Entladung mit Einkapselung der Elektroden aus, um auch die normale Form der Polarisations-Entladung zu erhalten. Man bekommt in diesem Falle Polarisations-Entladungen, welche eine konstante E. M. K. während der Dauer vieler Stunden anzeigen.

Dann ist von *Lorenz* und *Auerbach* [2]) für Chlor das Folgende nachgewiesen worden: Wenn kurze Zeit polarisiert wurde, war die Ausbeute sehr klein, aber mit der Steigerung der Polarisation wuchs die Ausbeute allmählich, bis ein Maximum erreicht wurde, welches dem Sättigungspunkt der Anode mit Chlor entspricht. Diese höchste und dem *Faraday*'schen Gesetz annähernd entsprechende Ausbeute trat dann erst ein, nachdem sich die Polarisationsmessungen über lange Zeit als konstant ergaben.

Obwohl, wie aus vorstehendem ersichtlich, bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen ein Fehler viel eher zu erwarten ist durch einen Verlust an abgeschiedener Substanz, kann doch gegen die Werte von elektromotorischen Kräften, welche durch Polarisation gewonnen worden sind, der Einwand erhoben werden, dass in der unmittelbaren Nähe der Elektroden eine Anhäufung von Material stattfände, welche mit einer Uebersättigungserscheinung verbunden ist. Dieser Einwand ist nach allen Erfahrungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sehr wenig wahrscheinlich.

---

[1]) *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 73.
[2]) A. a. O., Bd. III, S. 59—61; Bd. II, S. 83 u. S. 101—103.

Immerhin muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass eine völlige Beseitigung dieses Einwandes nur möglich ist, wenn die E. M. K. einer geschmolzenen Halogenkette bestimmt wird auf einem von der Polarisation unabhängigen Wege. Es kann dann auch, wenn die E. M. K. des galvanischen Elementes Metall/Metallhalogen/Halogen ohne Elektrolyse bestimmt ist, dieser Wert nicht durch Uebersättigungserscheinungen auf der Elektrode entstellt sein. Für diese Beweisführung genügen nun die bisherigen Bestimmungen nicht. Nur für die Silber-Kette Ag | AgCl | Cl ist die Messung der E. M. K. von *Lorenz* und *Suchy* [1]) genau gemacht worden.

Meine Aufgabe bestand jetzt darin, genaue Bestimmungen der E. M. K. verschiedener Metall/Metallhalogen/Halogen-Ketten, speziell derjenigen von Bleichlorid, auszuführen und zu ermitteln, ob dieselben mit den Werten, welche *Weber* aus den Messungen der Polarisation bekommen hat, übereinstimmen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 27, S. 152 (1901).

II. Theoretischer Teil.

In dem zweiten thermo-dynamischen Hauptsatz ist

$$dA = Q\frac{dT}{T} \qquad \text{(I)}$$

dA stellt die verfügbare Arbeit dar, wenn bei einer Temperatur $T + dT$ ein Betrag der Wärme Q verschwindet und wenn der nicht in Arbeit umgesetzte Teil mit einer Temperatur T wieder auftritt, nachdem das System in sein ursprüngliches Verhältnis zurückgeführt wurde. Die Quantität A kann man bezeichnen als die freie Energie des Systems.

Um dieses Gesetz auf die gegenwärtigen Reaktionen anzuwenden, bei welchen elektrische Energie in Frage kommt und ein Gas erzeugt wird, muss die Quantität A als die gesamte, nach aussen abgegebene Arbeit berechnet werden, und zwar während das System einen vollständigen Kreislauf macht, indem bei einem Mol der Stoffe die Reaktion bei einer Temperatur $T + dT$ und sodann in umgekehrter Richtung bei einer Temperatur T erfolgt.

Es bedeute

E_1 = die E.M.K. bei der Temperatur $T + dT$,
E_2 = „ „ „ „ „ T,
F = den *Faraday*'schen Wert (= 96540 Coulombs),
n = Wertigkeit (= 2),
U_0 = die absolute Reaktionswärme (die von dem Kalorimeter gemessen würde, falls keine Arbeit gegen die Atmosphäre zu leisten wäre),

p = den normalen Luftdruck,
V_1 = Volumen eines Gasmols bei der Temperatur $T + dT$,
V_2 = Volumen eines Gasmols bei der Temperatur T.

Es ist dann klar, dass die gesamte, während des Kreislaufs zu leistende Arbeit ist

$$dA = FnE_1 - pV_1 - FnE_2 + pV_2 + p(V_1 - V_2) = Fn\,dE.$$

Die Wärme Q, welche bei der höheren Temperatur verschwindet, lässt sich ebenfalls leicht berechnen; sie wird sein

$$Q = -pV - U_0 + FnE.$$

Nach Einsetzung dieser Werte in die allgemeine Gleichung (I) erhalten wir

$$Fn\,dE = (-pV - U_0 + FnE)\frac{dT}{T}$$

hieraus ergiebt sich

$$U_0 = Fn\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) - pV.$$

Es lässt sich hiernach die Reaktionstemperatur U_0 berechnen, wenn die E. M. K. und ihre Veränderung mit der Temperatur bekannt sind.

In dem folgenden soll U_0, das auf diese Weise ermittelt wurde, mit U_{0el} bezeichnet sein, um anzudeuten, dass es auf Grund elektrischer Werte errechnet wurde.

pV ist, wie ersichtlich, eine Korrektion der tatsächlichen Reaktionswärme U, um dieselbe auf U_{0el} zu reduzieren. Letztere bezeichnet die absolute chemische Reaktionswärme, welche bestehen würde, wenn keine Arbeit nach aussen abgegeben wird. Die Korrektion pV soll mit A^1 bezeichnet werden. Unter Benutzung dieser Zeichen ergiebt sich

$$U_{0el} = U - A^1.$$

Der Wert A^1 ermittelt sich aus der folgenden Berechnung

$$A^1 = \int_0^V p \, dV$$

Da p eine Konstante ist, löst sich die Gleichung für A^1 wie folgt auf:

$$A^1 = pV = RT$$

und man erhält

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{76 \times 13{,}6 \times 980{,}6 \times 22400}{273}$$

$$= 83140000$$

$$\therefore A^1 = 83140000 \times T \; Erg,$$

was in Kalorien ausgedrückt

$$= \frac{83140000}{10^7 \times 4178} \cdot T \text{ grosse Kalorien}$$

$$= 0{,}00199 \; T \text{ grosse Kalorien}$$

ausmacht.

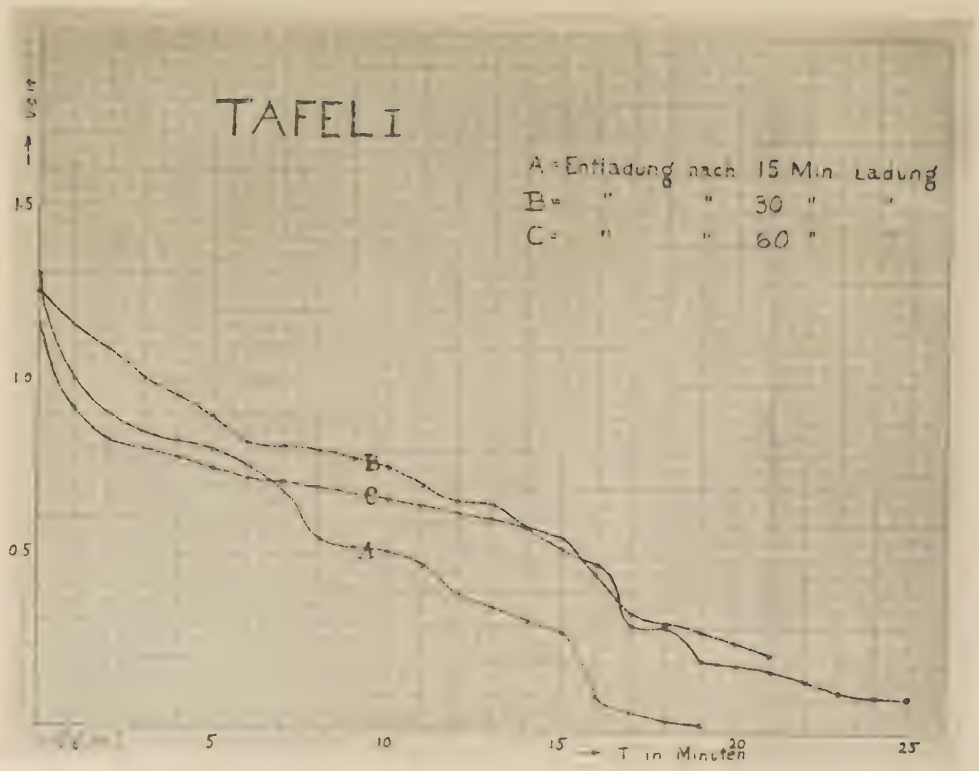
III. Vorversuche.

Chlorblei wurde zwischen zwei Kohlenelektroden elektrolysiert in einer V-Röhre mit einem Strom von einem Ampère während 15 Minuten, 30 Minuten und einer Stunde. Die Tafel I zeigt hierfür die Polarisationsspannung bei 600° C.

Sodann wurde eine V-Röhre mit eingekapselten Kohlenelektroden benutzt und dasselbe Experiment wiederholt. Es wurde besonders darauf geachtet, dass keine Feuchtigkeit mit dem Chlor im Anodenschenkel sich verband, und zwar durch Vorschalten einer *Woulff*schen Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Resultate dieser Reihe von Experimenten sind auf Tafel II wiedergegeben.

Die Experimente bestätigen die in der Einleitung gemachte Bemerkung, dass die Kohlenelektroden mit Chlor gesättigt und gut eingekapselt sein müssen, um zuverlässige Resultate zu erzielen. Ausserdem ergab sich, dass die E. M. K. der Kette ungefähr 1,2 Volt beträgt.

Die Bedingungen, unter denen *Lorenz* und *Weber* ihre Experimente ausführten, waren nicht sonderlich genau. Die bei der vorliegenden Arbeit angewandten Apparate und Methoden haben mehr Anspruch auf Genauigkeit.


TAFEL I
A = Entladung nach 15 Min Ladung
B = " " 30 " "
C = " " 60 "
1.5
1.0
0.5
A
B
C
5
10
15
20
25
T in Minuten

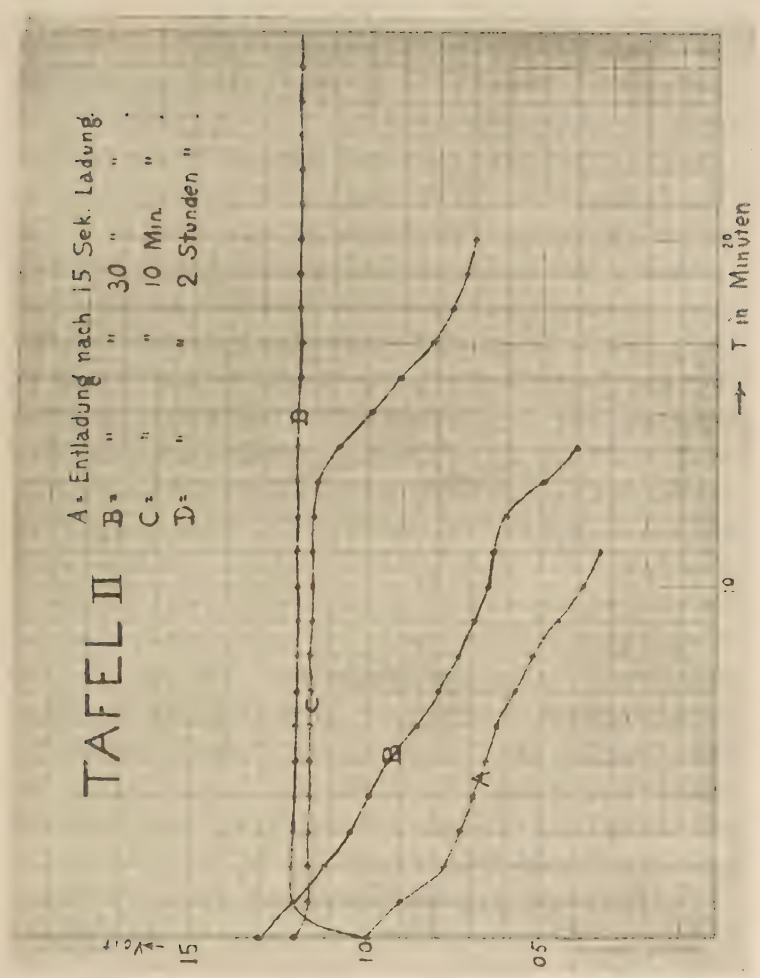
IV. Die Methode.

A. Allgemeine Methode der vorliegenden Arbeit.

In der Ausführung der vorliegenden Arbeit wurden dieselben Salze benutzt, wie bei der oben erwähnten Untersuchung, da sich herausstellte, dass dieselben viele und besondere Vorteile besassen.

Die Salze wnrden in einem elektrischen Ofen geschmolzen, dessen Temperatur sorgfältig gemessen wurde. Die Kathode bestand aus dem geschmolzenen Metall, welches den positiven Ionen des Salzes entspricht. Die Anode bestand aus einer Kohlenelektrode, die mit dem negativen Element gesättigt war, welches in jedem Fall aus einem Gase bestand. Die E. M. K. dieser Zelle wurde mittels eines Galvanometers gemessen, die Beziehung zwischen E. M. K. und der Temperatur konnte deshalb aus den Ablesungen des Galvanometers ermittelt werden, und zwar währenddem das geschmolzene Salz sich allmählich abkühlte.

Es folgt eine genauere Beschreibung der Apparate und der Methode.


TAFEL II
A = Entladung nach 15 Sek. Ladung.
B = " " 30 " " .
C = " " 10 Min. " .
D = " " 2 Stunden " .
15
10
05
10
20
T in Minuten
A
B
C
D

B. Genaue Beschreibung der Apparate und der Methode.

1. Der Chlorerzeuger.

Anstatt Bleichlorid zu elektrolysieren, um die Kette herzustellen, deren E. M. K. nachträglich zu ermitteln war, wie es bei allen vorherigen Arbeiten geschah, wurde das Chlor in einem besondern Apparat erzeugt und der Anode zugeführt. Es lag nahe, zur Erzeugung des Chlor zuerst die gewöhnliche Methode anzuwenden, da sie praktisch am einfachsten war, nämlich unter Benutzung von Braunstein und Salzsäure. Nachdem der Braunstein durch Behandlung mit Salpetersäure gründlich von Carbonaten befreit worden war, wurde er mit Wasser gewaschen und dann Salzsäure in einer Retorte zugesetzt und erwärmt. Das Chlorgas, welches man auf diese Weise erzeugte, wurde durch zwei mit Wasser gefüllte Flaschen geleitet, um es von den Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff zu befreien; sodann wurde es durch konzentrierte Schwefelsäure geführt, um die Feuchtigkeit zu entfernen. Die gewonnenen Resultate waren nicht ganz zufriedenstellend, wie sich aus verschiedentlichen Ermittlungen der E. M. K. der Bleichloridkette ergab. Die Verunreinigung dieses Chlorgases bestand aus reinem Sauerstoff, wie in der Arbeit von *Treadwell* und *Christie* [1]) gezeigt war; der Sauerstoffgehalt schwankte zwischen 0,1 %—0,5 %.

Die hierauf angewandte Methode erwies sich als zuverlässig und wurde bei allen folgenden Arbeiten benutzt. Sie bestand darin, das Chlor aus einer Mischung von Bleichlorid und Kaliumchlorid im geschmolzenen Zustande mittels eines elektrischen Stromes zu erzeugen.

[1]) Dissertation. Basel 1905, S. 15.

Der Apparat bestand aus einem grossen Reagensglas, dessen untere Hälfte in einem elektrischen Ofen eingeschlossen war. (Eine Beschreibung dieses Ofens folgt später.) Das obere Ende dieser Röhre war mit einem Gummipfropfen geschlossen. Dieser enthielt vier Löcher; durch zwei von diesen Löchern wurden die Kohlenelektroden gesteckt; die anderen zwei Löcher dienten zur Aufnahme von Glasröhren, von denen eine zu der Anode der Zelle führte, deren E. M. K. gemessen werden sollte; die andere führte durch eine hohe Säule von konzentrierter Schwefelsäure, die als Sicherheitsventil wirkte. Die Mischung von Bleichlorid und Kaliumchlorid wurde deshalb angewandt, weil der Schmelzpunkt wesentlich niedriger ist als derjenige von reinem Bleichlorid und also gewöhnliches Glas zu dem Apparat benutzt werden konnte. Beide Salze wurden von *Merck* bezogen; sie waren als chemisch rein garantiert und eine Prüfung bestätigte dies. Die Kohlenelektroden wurden von *Conradty* in Nürnberg bezogen und waren ebenfalls rein, wie später gezeigt werden wird. Zunächst wirkt das Chlorgas auf den Gummipfropfen, indem es eine harte Verbindung bildet, welche der weitern Wirkung des Gases widersteht. Ausserdem bildet sich auf dem Stopfen eine Schicht von sublimiertem Chlorid (weil der obere Teil des Apparates absichtlich kühl gehalten wird) und man darf wohl annehmen, dass das Chlor den Erzeuger in einem vollkommen reinen Zustande verlässt. Der elektrische Strom, der zur Erzeugung des Chlors benutzt ward, wurde einer Akkumulatorenbatterie von 24 Volt Spannung entnommen. Die Geschwindigkeit der Gaserzeugung konnte leicht mittels eines eingeschalteten Widerstandes reguliert werden.

Durch diese Elektrolyse wird Blei an der Kathode

niedergeschlagen. Nach einiger Zeit enthält die Mischung nur noch wenig Bleichlorid und der Schmelzpunkt steigt schnell auf denjenigen des Kaliumchlorids. Aus diesem Grunde war es nach mehreren Experimenten notwendig, der Schmelze neues Bleichlorid zuzusetzen.

Ehe der Versuch begonnen wurde, liess man fünfzehn Minuten lang Chlor durch das Sicherheitsventil entweichen, um auf diese Weise das Gas, welches der Zelle zugeführt werden sollte, von Luft und Feuchtigkeit zu befreien.

2. Der Ofen.

Die Bedingungen für einen geeigneten Ofen sind wie folgt anzugeben:

1. Er muss imstande sein, in verhältnismässig kurzer Zeit eine Temperatur von 700° C. zu erzeugen;
2. er muss von geeigneter Grösse sein;
3. er muss nicht allzuschnell unbrauchbar werden.

Für meine Zelle war ein Ofen von zylindrischer Gestalt notwendig. Verschiedene Gasöfen dieser Gestalt wurden angewandt; sie waren aber nicht brauchbar, da die Hitze nicht gleichmässig verteilt war. Es wurden elektrische Oefen versucht, d. i. Oefen, die durch Stromwärme unter Anwendung von einer Drahtspule geheizt wurden, und zwar in verschiedenen Gestalten und mit Draht von verschiedenen Dimensionen. Es soll nur derjenige dieser Oefen beschrieben werden, welcher den obgenannten Bedingungen entspricht. Es wurde Nickeldraht von 2 Millimeter Durchmesser und stark mit Asbest isoliert, spiralförmig um einen hohlen Eisenzylinder gewickelt. Sodann wurden mehrere Lagen Asbestpapier aufgelegt und das Ganze mit einer dicken Schicht von

isolierendem Ton umgeben, so dass nur oben eine Oeffnung übrig blieb. Innerhalb des Eisenzylinders wurde die Zelle eingesetzt, und zwar von ersterem durch eine dünne Lage Asbest getrennt. Der Ofen wurde mit Wechselstrom von 52 Volt gespeist, der Draht auf dem Ofen war bifilar gewickelt. In Serienschaltung mit dem Ofen befand sich ein Widerstand und ein Strommesser. Der gesamte Widerstand des Ofens und der Nickeldrähte war ein Ohm, so dass der maximale Strom 52 Ampère betrug. Ein Vorversuch zeigte, dass 30 Ampère das Maximum seien, welches für den Draht benutzt werden konnte, ohne Gefahr zu laufen, dass derselbe durchschmolz. Da 15 Ampère genügend waren, um die Temperatur des Ofens auf 700° C. zu bringen, und zwar innerhalb einer halben Stunde (wie es ein Stromkreis mit einem im Ofen befindlichen Thermo-Element und einem Galvanometer zeigte), wurde die Gefahrzone niemals erreicht. Bei sorgfältiger Behandlung hatte dieser Ofen eine Lebensdauer von ungefähr 100 Stunden. Manchmal verursachte das Abbröckeln des Asbests einen Kurzschluss, so dass es notwendig wurde, einen neuen Ofen aufzubauen.

3. Die Zelle.

Die Zelle bestand aus einem Behälter aus schwer schmelzbarem Glas in Form eines Reagensglases, 45 mm breit und 18 cm hoch. Die Zelle passte genau in den Ofen hinein, sie war jedoch von demselben durch eine dünne Lage Asbest getrennt. Das Salz wurde in diesem Behälter geschmolzen, hierauf wurden die beiden Elektroden und das Thermo-Element zurecht gestellt, und das Experiment konnte beginnen. Die Anordnung ist aus Fig. I ersichtlich.

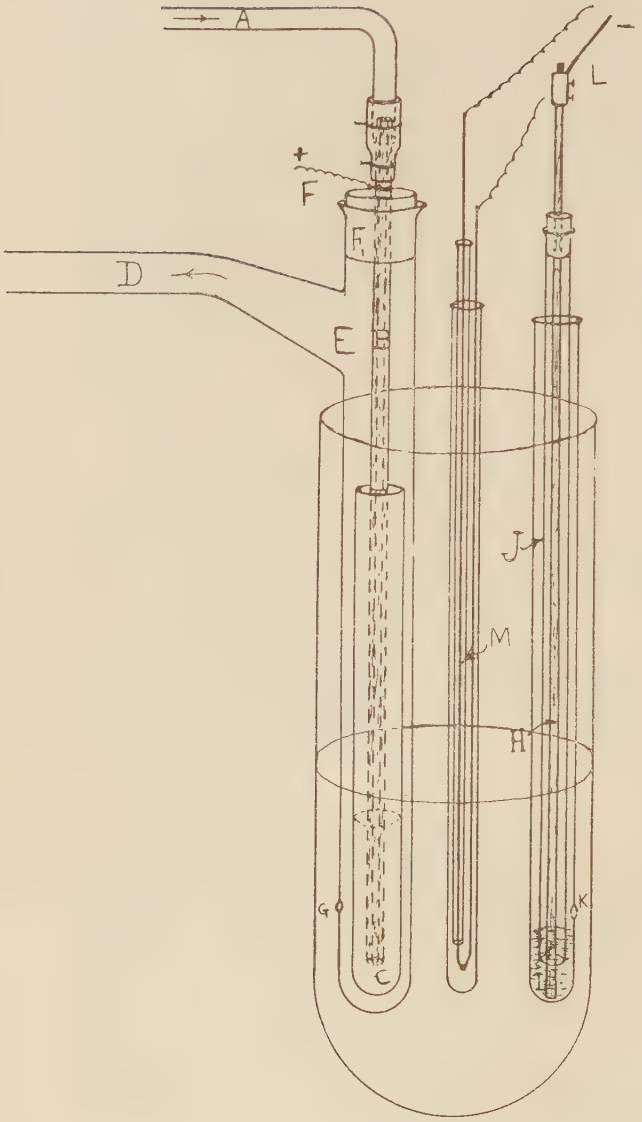


FIG. I

Das Chlor tritt in den Apparat durch eine Glasröhre *A* ein, dringt in die hohle Elektrode *B* und passiert in Form von Blasen das Salz, welches in dem Behälter *C* enthalten ist, und steigt dann nach aussen durch die Röhre *D*; hierauf wird es über konzentrierte Schwefelsäure geführt, um zu verhindern, dass Feuchtigkeit in die Zelle eindringt, und schliesslich durch eine Lösung von Natriumhydroxyd absorbiert. Der Behälter *E* besteht aus schwerschmelzbarem Glas und ist bei *G* durchbrochen. Der Behälter *C* ist eine Eprouvette aus porösem Porzellan, am unteren Ende ist dieselbe geschlossen. Sie wurde dazu benutzt, eine Depolarisation zu verhindern und gleichzeitig den Durchgang der Ionen zu gestatten. Diese Röhre wurde vor jedem Versuch mit dem zu benutzenden Salz gefüllt. Die Glasröhre *A* passte über die Kohlenelektrode und die Verbindung wurde luftdicht gemacht mittels eines dünnen Anstrichs von Wasserglas; sie wurde fixiert durch ein Stück Gummischlauch. *F* ist der Platindraht, welcher mehrmals fest um die Kohlenelektrode gewickelt wurde, und zwar gerade über dem Gummipfropfen. Bei früheren Messungen war ein Kupferdraht als Zuleitung benutzt; derselbe wurde um ein Stück Staniolpapier gewickelt, welches die Elektrode umgab. Es fand sich jedoch bei den Vorversuchen für die vorliegende Arbeit, dass hierdurch ein Lokalstrom erzeugt wurde, der grosse Störungen verursachte; es wurde deshalb Platindraht verwendet. Das Potential von *C, Cl, Pt* ist nur 0,00001—0,00002 Volt, wie von *Braun* ermittelt worden ist. Es kann deshalb dieser Kontakt als frei von lokalen Störungen angesehen werden. Der Pfropfen F_1 besteht aus Gummi, da jedoch das Chlor erst an der Stelle mit ihm in Berührung kommt, wo es die Zelle verlässt, ergaben sich hierdurch keine störenden Wirkungen.

Durch einen Vorversuch wurde die Wirkung des Chlors auf eine Kohlenelektrode bei hohen Temperaturen ermittelt. Das Ergebnis war, dass die Elektrode intakt blieb. Ein ähnlicher Versuch wurde gemacht, um die Wirkung der Luft auf eine Elektrode zu untersuchen; in diesem Fall litt die Elektrode stark an Zersetzung infolge der Verbrennung. Es war deshalb notwendig, die Kathode *H* von der Wirkung der Luft zu isolieren, dies wurde erreicht, indem sie in eine Glasröhre hineingesteckt wurde in der Weise, dass nur das untere Ende, nämlich dasjenige, welches unter dem Schmelzgut *I* war, hervorstand. Das Ganze ist eingesteckt in den Behälter *J*, welcher bei *K* durchbrochen ist; *L* ist der Verbindungsdraht.

4. Das Thermo-Element.

Das Thermo-Element *M* bestand aus einem Platindraht, welcher mit einem Platiniridiumdraht verbunden war. Da Glas die Wärme viel besser leitet als Porzellan, wurde das Thermo-Element von dem Salz durch eine dünne Glasröhre mit hohem Schmelzpunkte geschützt, die am unteren Ende zugeschmolzen war. Eine Röhre von demselben Material wurde zwischen die Platin- und Platiniridiumteile geschoben, um einen Kurzschluss zu verhüten. Die miteinander verbundenen Enden der Metalldrähte wurden im Schutzrohr in das Schmelzgut gesteckt und die anderen beiden Enden mit einer bestimmten bekannten Temperatur (in der Tabelle III in der Rubrik für *t* bezeichnet) mit zwei Kupferdrähten verbunden, welche nach dem Galvanometer führten.

Das Thermo-Element wurde mit einem normalen Thermo-Element geaicht, und zwar war für letzteres ein

Prüfschein der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg vorhanden. Es wurden die Ablesungen des Galvanometers verglichen, welche sich ergaben für die beiden Elemente, wenn jedes in dasselbe Schmelzgut eingetaucht wurde. Die Resultate sind in Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Millivolt	Grad Celsius
227	300°
321	400°
417	500°
517	600°
621	700°

Die aus diesen Werten sich ergebende Kurve ergab in einfacher Weise eine Uebertragung von Millivolt auf Celsiusgrade.

Es wurde sodann ein Versuch gemacht, um zu bestimmen, wie schnell das Thermo-Element die Temperatur des Schmelzgutes anzeigte. Zu diesem Zweck wurde das Thermo-Element aus dem Schmelzgut bei 600° C. herausgenommen, bis die Temperatur des Elementes auf 100° C. gesunken war; sodann wurde es wieder hineingesteckt und die Zeit notiert, innerhalb welcher das Element wieder 600° C. anzeigte. Es ergab sich, dass nur 30 Sekunden hierzu notwendig waren.

Es wurde sodann ein Versuch gemacht, um zu ermitteln, ob die Temperatur in der ganzen Substanz konstant sei. Zu diesem Zweck wurde das Thermo-Element an verschiedenen Stellen des Schmelzgutes bei steigender Temperatur eingetaucht. Es wurde die Kurve aufgezeichnet mit der Zeit als Ordinate und der Temperatur als Abscisse. Diese Kurve war vollständig gleichförmig, woraus sich ergab, dass die Wärmeleitfähigkeit der Substanz gut war.

Die beiden Versuche zeigen also, dass die Messungen bei langsam sich verändernder Temperatur ausgeführt werden konnten, ohne den Einfluss von Hysteresis in

den Temperaturmessungen oder eine Ungleichmässigkeit in der Temperatur der Substanz befürchten zu müssen. Hierdurch wurden die Messungen wesentlich erleichtert, da es schwer fällt, eine gewünschte Temperatur längere Zeit beizubehalten.

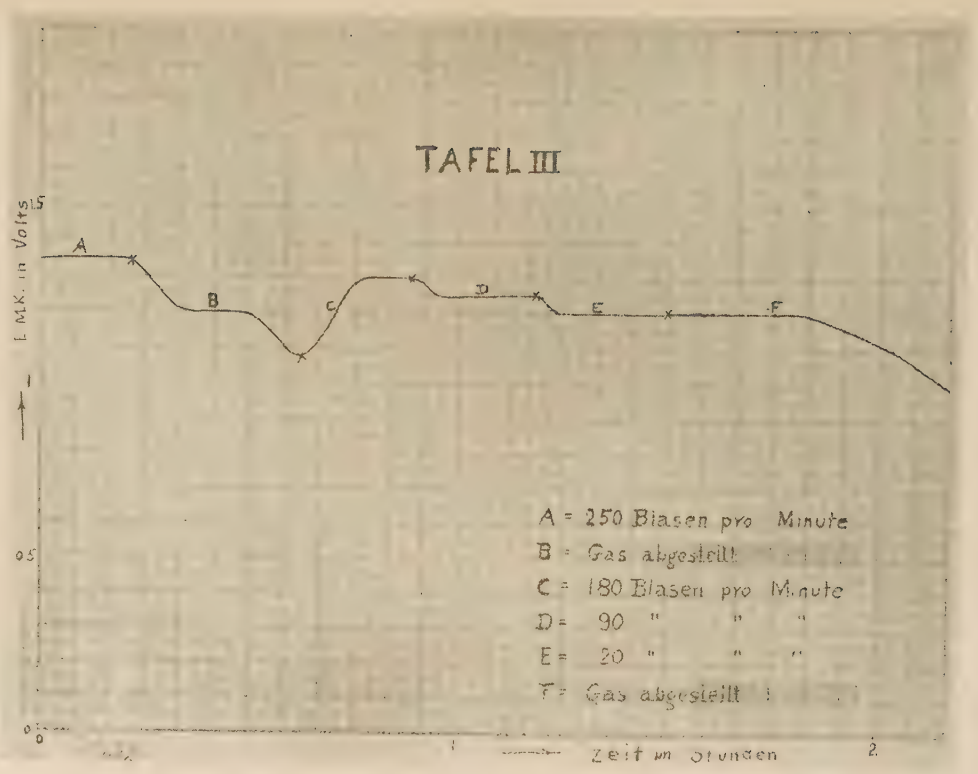
5. Die Elektroden.

Die Elektroden waren von *C. Conradty* in Nürnberg bezogen und sind in der Arbeit von *Czepinski* [1]) genau beschrieben. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Elektroden für die vorliegende Arbeit ergab sich durch einen Vergleich der Messungen unter Anwendung dieser Elektroden mit denjenigen, die von der *Acheson* Graphite Company, Niagara Falls, N. Y., geliefert waren. Die letztern Elektroden wurden in der analytischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich geprüft. Es ergab sich ein Gehalt von 99,8 % Kohle, mit einer Verunreinigung von 0,2 %, die aus Kieselsäure bestand. Bei konstanter Temperatur ergab sich nach einer Sättigung mit Chlor dasselbe Potential in beiden Fällen. Die Kapazität der von *Conradty* bezogenen Elektroden war bedeutend grösser als diejenige der *Acheson*-Elektroden, weil jene bedeutend poröser waren. Nachdem der Zufluss von Chlor abgestellt wurde, behielt die Zelle mit den erstgenannten Elektroden mehrere Minuten lang eine absolut konstante E. M. K., wohingegen die E. M. K. der letzteren schnell abfiel.

Da es ratsam erschien, einen beständigen Zufluss von Chlor durch die Anode aufrecht zu erhalten, war es notwendig, herauszufinden, welche störende Wirkung

[1]) Dissertation. Zürich 1897.

TAFEL III

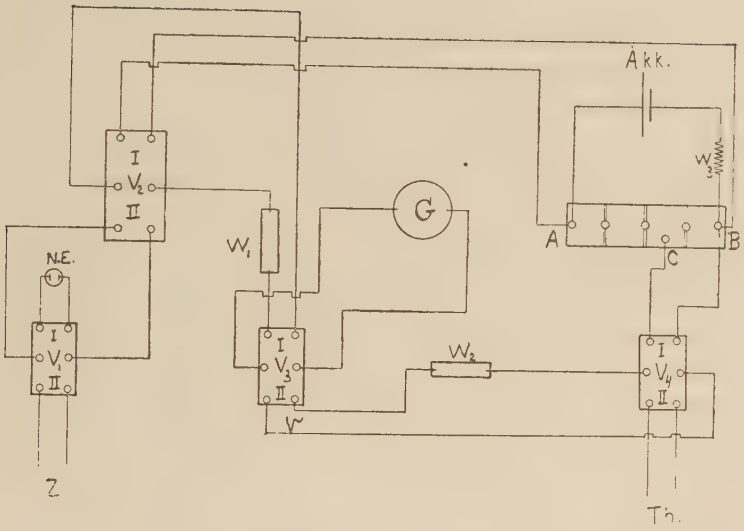

EMK. in Volts
1.5
1
0.5
0
A
B
C
D
E
F
A = 250 Blasen pro Minute
B = Gas abgestellt
C = 180 Blasen pro Minute
D = 90 " " "
E = 20 " " "
F = Gas abgestellt
Zeit in Stunden
2

diese Gasströmung habe, um dementsprechend die Schnelligkeit des Zuflusses einzustellen. Die Tafel III gibt die Resultate eines Experimentes, welches zur Ermittlung dieser Wirkung angestellt wurde. Da bei allen folgenden Versuchen die Anode ungefähr zwei Centimeter unter die Oberfläche des geschmolzenen Salzes tauchte, wurde der gleiche Zustand auch zur Bedingung für diesen Versuch gemacht. Die Geschwindigkeit des Chlorzuflusses wurde durch Zählen der Blasen pro Minute bestimmt, und zwar nachdem die Anode gesättigt war. Aus der Kurve (Tafel III) ist ersichtlich, dass der Chlorzufluss 20 Blasen pro Minute betragen muss, da bei dieser Geschwindigkeit sich eine Korrektion wegen Thermoströmen erübrigt. Dieser Umstand wurde bei den folgenden Arbeiten sorgfältig in Berücksichtigung gezogen.

6. Elektrische Anordnung und Einzelheiten.

Fig. II stellt die elektrische Anordnung für die Messungen dar.

Der Widerstand W wurde im physikalischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich geprüft, und zwar durch Vergleich mit normalen Widerstandsspulen der Reichsanstalt Charlottenburg, entsprechend der Methode für normale Widerstandsmessungen. Es ergab sich eine Genauigkeit von 0,1 %. Das normale Weston-Element, das während der ganzen Arbeit benutzt wurde, war auch normalisiert. Es ergab sich für dasselbe 1,0186 Volt bei 20° C. Da der Temperaturkoeffizient dieses Elementes so klein ist, war es nicht notwendig, eine Korrektion vorzunehmen für die Zimmertemperatur, in welcher es benutzt wurde. Das Galvanometer war ein d'Arsonval-



Z = Zelle
N.E.=Normal-Element
Akk = Akkumulator
Th = Thermo-Element
G = Galvanometer

V_1, V_2, V_3, V_4 = Wippen
W = Widerstandskasten
W_1 = Graphit-Widerstand
W_2 = Widerstand von 5000 Ω
W_3 = Regulierwiderstand

FIG. II

Instrument mit einer Empfindlichkeit von 2×10^8 pro mm bei einer Entfernung zwischen Spiegel und Skala von 1,5 m. Da dieses Instrument so sehr empfindlich gegen Erdschlüsse ist, ergab sich die Notwendigkeit, es von dem Boden durch Paraffinunterlagen zu isolieren. Es war ebenfalls notwendig, die Wippen mit Paraffin und die Drähte durch Luft zu isolieren.

Nachdem der Stromkreis geschlossen war, mit V_3, V_2 und V_1 in den entsprechenden Stellungen *I, II* und *I*, zeigte das Galvanometer die Ablesung für das Normalelement an. Mit V_3 und V_2, beide in der Stellung *I*, wurde die Ablesung zwischen den Punkten *A* und *B* des Batteriestromkreises angezeigt. Da W_1 aus einem Graphitwiderstand mit 1 000 000 Ohm besteht, kommt der innere Widerstand des Normalelementes (ungefähr 300 Ohm) nicht in Frage. Durch Vergleich dieser beiden Nebenschlussablesungen des Galvanometers kann das Potential zwischen *A* und *B* berechnet werden. Der Widerstand W_3 diente dazu, den Spannungsabfall zwischen *A* und *B* ungefähr auf ein Volt zu halten, so dass die Galvanometerablesung desselben ungefähr derjenigen des Normalelementes gleich gemacht wurde.

Nachdem der Stromkreis, mit V_3, V_2 und V_1 in den entsprechenden Stellungen *I, II* und *II,* geschlossen wurde, zeigte das Galvanometer die Ablesung für die Zelle an. Ein Vorversuch wurde ausgeführt, um den inneren Widerstand der Zelle zu ermitteln, da befürchtet wurde, dass das poröse Gefäss ein sehr schlechter elektrischer Leiter sein würde. Da es sich jedoch herausstellte, dass der Widerstand nur 20—30 Ohm war, wurde die Genauigkeit der Messung nicht beeinträchtigt.

Bei all diesen drei Messungen zeigte das Galvanometer die Stromstärke an. Da jedoch nur der Graphit-

widerstand als Widerstand in Frage kam (indem die anderen Widerstände vernachlässigt werden konnten), ergeben die Ablesungen gleichzeitig die relativen Potentiale. Da das Potential des Normalelementes bekannt war, konnte das Potential zwischen A und B und die E. M. K. der Zelle leicht berechnet werden.

Mit V_3 in der Stellung II und V_4 in der Stellung I zeigte das Galvanometer das Potential zwischen C und B an. Da der Widerstand W sorgfältig normalisiert war, war dieses Potential genau bekannt. Mit V_3 und V_4 in der Stellung II wurde die E. M. K. des Thermo-Elementes abgelesen. Da die Temperaturen, bei denen die folgenden Versuche ausgeführt wurden, zwischen 400° C. und 700° C. betrugen, ergab sich die E. M. K. des Thermo-Elementes zu 3—6 Millivolt. Da der Widerstand $A—B$ 1000 Ohm beträgt und ein Volt Spannungsabfall darstellt, war es ratsam, der Strecke $C—B$ einen Widerstand von fünf Ohm zu geben, so dass der Spannungsabfall 0,005 Volt betrug und auf diese Weise gleich messbar mit dem Potential des Thermo-Elementes wurde. Die Leitungsfähigkeit des Nebenschlusses $C—W—G—B$ ist so klein, dass sie in der Berechnung des Potentialabfalls zwischen C und B vernachlässigt werden durfte. Die Grösse und Kapazität des Akkumulators war bedeutend, so dass sein innerer Widerstand vernachlässigt werden konnte neben demjenigen des Widerstandes W_2. Der Widerstand W_2 wurde so gewählt, dass bei 600° C. die Ablesung des Galvanometers für das Thermo-Element ungefähr gleich sein musste wie diejenige der Zelle durch den Widerstand W_1, da es bei der Ausführung sämtlicher Messungen notwendig erschien, den Ausschlag des Galvanometerspiegels so gering wie möglich zu machen, während die Spannungsmessungen der Polarisationszelle und die ent-

Tabelle II.

E. M. K.	C-B	A-B	Galvanometer-Ablesung	Korrektion
konstant	10	1000	40,20	— 0,10
	5	1000	20,05	0,0
	1	1000	4,00	+ 0,01

Ablesung	Korrektion	Ablesung	Korrektion	Ablesung	Korrektion
10,00	+ 0,01	20,00	0,00	30,00	— 0,04
15,00	0,00	25,00	— 0,025	40,00	— 0,10

sprechenden Temperaturmessungen ausgeführt wurden, so dass dieselben schnell aufeinander folgen konnten.

Die Korrektion für das Galvanometer, mit V_3 in der Stellung II und V_4 in der Stellung I, wodurch der Widerstand C-B verändert wurde, ist in der Tabelle II gegeben. Die in dieser Tabelle enthaltenen Korrektionen wurden der ganzen Arbeit zugrunde gelegt.

V. Die Messungen.

A. Versuche mit Chlorblei.

In diesem Abschnitt soll ein genauer Bericht gegeben werden über die Untersuchungen, Berechnungen und Resultate mit Chlorblei. In bezug auf die anderen Salze sollen nur die Resultate wiedergegeben werden, da hierfür die Methode der Untersuchung und Berechnung die gleiche war.

Das benutzte Salz war von *E. Merck*, Darmstadt, bezogen. Ehe es als Elektrolyt in der zu messenden Zelle gebraucht wurde, musste es auf Reinheit geprüft werden. Es ergab sich als vollständig rein, der Garantie entsprechend; das zur Kathode benutzte Blei wurde durch Elektrolysierung von reinem Bleichlorid erhalten und musste deshalb ebenfalls rein sein. Wie schon erwähnt wurde, tritt das Chlorgas in vollständig reinem Zustande in die Zelle ein.

Das Bleichlorid wurde allmählich auf 700° C. erwärmt. Hierzu waren ungefähr 30 Minuten erforderlich. Sodann wurde der die Anode enthaltende Apparat nach sorgfältigem Trocknen in das Schmelzgut eingesetzt. Chlor wurde zwei Stunden lang zugeführt, welche Zeit sich als notwendig ergab, um die Elektrode zu sättigen. Sodann wurde die Kathode mit 20 g Blei sorgfältig ein-

setzt und mit den Messungen der E. M. K. begonnen. Wie in früheren Arbeiten gezeigt worden war, löst sich Blei in geschmolzenem Chlorblei auf, indem der bekannte sogenannte «Bleinebel» entsteht. Es war deshalb ratsam, die Kathode mit dem Blei nicht einzusetzen, bis die übrigen Umstände die sofortige Vornahme des Versuches ermöglichten. Der Sicherheit halber wurden jede halbe Stunde einige Gramm Blei der Kathode hinzugefügt. Die Messungen wurden zwischen 660° C. und dem Schmelzpunkt für Bleichlorid, welcher 498° C. beträgt, ausgeführt. Die Hauptursache, weshalb es nicht ratsam erschien, bei höheren Temperaturen zu arbeiten, war der Umstand, dass der Glasbehälter mit dem Elektrolyten bei 700—800° C weich wird. Ausserdem war zu befürchten, dass das in der porösen Porzellanröhre enthaltene Bleichlorid verflüchtigt würde, und zwar so, dass die Verbindung zwischen ihm und der Anode getrennt würde. Diese Verflüchtigung ist bei hohen Temperaturen rasch, besonders da während der Messungen Blasen von Chlorgas hindurchsteigen. Wie in den Arbeiten von *Lorenz* und *Weber* gezeigt wurde, erfolgte eine teilweise Zersetzung des Elektrolyts bei hoher Temperatur (800°), wodurch eine Gegen-E. M. K. hervorgerufen wird, die die Resultate wertlos macht. Die Messungen konnten nicht unter dem Schmelzpunkt für Chlorblei ausgeführt werden, da die Temperaturmessungen ungenau sind infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit von festem Bleichlorid und auch weil der innere elektrische Widerstand der Zelle sehr gross ist.

Die bequemste Methode, diese Messungen auszuführen, bestand darin, die Zelle auf 700° C. zu erhitzen und dann die Temperatur allmählich herabsinken zu lassen und währenddessen die E. M. K. und entsprechende

Temperaturen abzulesen. Da es einige Zeit dauert, bis die Kohlenelektroden und das poröse Rohr sich den bestehenden Temperaturen anpassen, wurde die Abnahme um 150° C. auf anderthalb Stunden ausgedehnt.

Die Tabelle III für einen Versuch gibt die Art und Weise an, in welcher die Ablesungen eingetragen wurden.

Die Zahlen in der ersten Rubrik geben die Nullstellungen des Galvanometers an. Die Ablesungen der E. M. K. und entsprechenden Temperaturen sind in der 4. und 6. Rubrik eingetragen. Diese Werte bedürfen einer Korrektion für Schwankungen der Werte in der 2., 3., 5. und 7. Rubrik. Diese Korrektionen enthalten auch kleine Galvanometer-Korrektionen (siehe Tabelle II). Die korrigierten Ablesungen sind in der 8. und 9. Rubrik enthalten.

Der Wert für E in Volt berechnet sich aus der Formel:

$$E \text{ (in Volt)} = \frac{E \text{ (korrigierte Ablesung)}}{N.E. \text{ (Ablesung)}} \times 1{,}0186,$$

wo 1,0186 den Wert für das Normalelement in Volt darstellt.

Die Resultate sind in der 10. Rubrik eingetragen.

Der Wert für Millivolt, die Temperatur darstellend, berechnet sich aus der Formel:

$$t \text{ (in Millivolts)} = \frac{t \text{ (korrigierte Ablesung)} \times 5 \times \text{Akk. (Ablesung)} \times 1{,}0186}{\text{Akk. Ablesung } (C—B) \times N.E. \text{ (Ablesung)}}$$
$$(5—1000)$$

Hierfür wurden die entsprechenden Grade in Celsius der Tabelle I entnommen. Eine Korrektion für Δt, welches die Temperatur des Thermo-Elementes darstellt an der Stelle, wo die Kupferdrähte, die zum Galvano-

Tabelle III.

Ablesungen								Resultate	
Null-punkt	AKK (A-B)	E	AKK (C-B) (5 1000)	t	Δt	E (korrigiert)	t (korrigiert)	E (in Volt)	t in °C.
0,0	20,12	24,80	19,92	24,50	26,0°	24,68	24,28	1,147	669
—	—	25,00	—	23,90	—	24,98	23,78	1,156	652
—	—	25,13	—	23,47	—	25,11	23,46	1,162	643
—	—	25,30	—	23,20	—	25,28	23,19	1,170	637
0,0	20,12	25,49	19,92	22,74	25,5°	25,47	22,73	1,179	628
—	—	25,66	—	22,30	—	25,62	22,29	1,185	617
—	—	25,85	—	21,68	—	25,80	21,67	1,194	603
—	—	26,05	—	21,06	—	26,00	21,06	1,203	588
0,0	20,14	26,30	19,92	20,40	25,2°	26,25	20,40	1,214	573
—	—	26,51	—	19,60	—	26,46	19,60	1,225	553
—	—	26,68	—	19,12	—	26,62	19,11	1,232	542
0,0	20,16	26,85	19,93	18,64	24,6°	26,78	18,64	1,240	530
—	—	27,00	—	18,30	—	26,93	18,29	1,247	523
—	—	27,29	—	17,52	—	27,21	17,51	1,260	503
0,0	20,17	27,40	19,93	17,24	24,0°	27,32	17,23	1,265	496

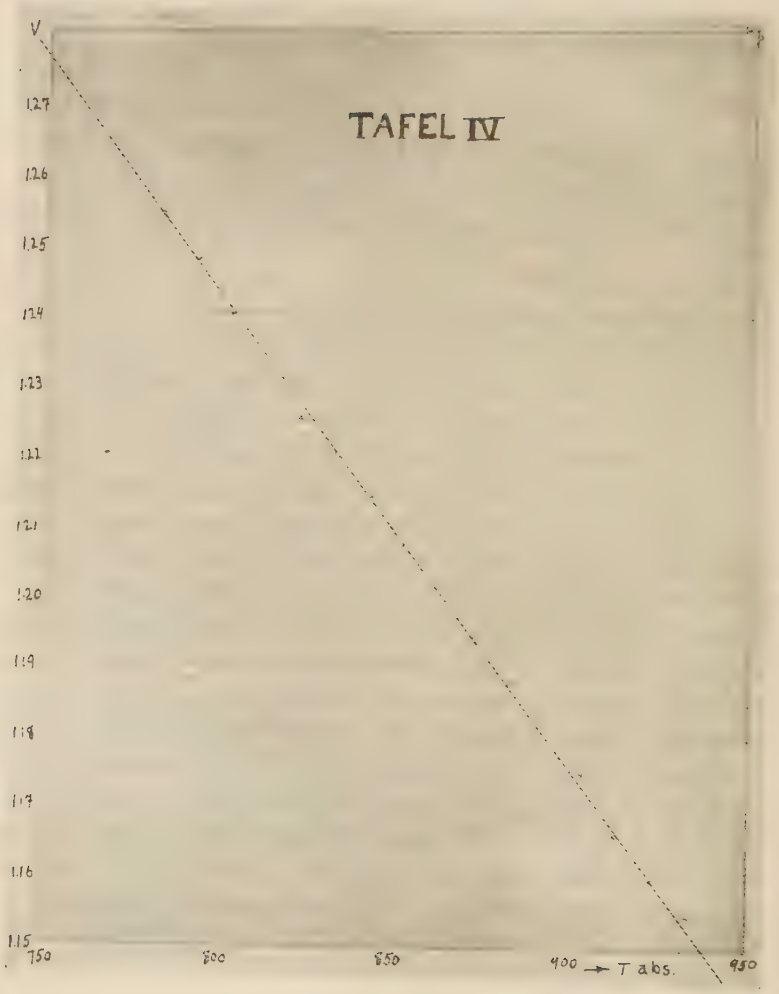
Dauer des Versuches: = 1 Stunde 24 Minuten.

meter führen, angeschlossen sind. $\frac{\Delta t}{2}$ wurde der ermittelten Temperatur hinzugezählt und das Resultat ergiebt die tatsächliche Temperatur der Schmelze, die in der letzten Rubrik eingetragen ist (Tabelle III).

Es wurde eine Kurve aufgetragen, um die Werte für E bei Temperaturen in Intervallen von 10° C. zu finden und auf diese Weise die Resultate der verschiedenen Einzelversuche miteinander zu vergleichen, um die Genauigkeit der Arbeit zu gewährleisten.

Tabelle IV.

t°C.	E							
	I	II	III	IV	V	Durchschnitt	Genauigkeits-Mass	E. aus der Kurve
670	—	1,152	—	—	—	—	—	—
660	1,152	1,159	1,153	1,153	1,156	1,1545	0,001	1,153
650	1,157	1,165	1,159	1,157	1,161	1,160	0,001	1,160
640	1,166	1,171	1,164	1,165	1,165	1,166	0,001	1,167
630	1,177	1,179	1,172	1,175	1,173	1,175	0,001	1,174
620	1,183	1,185	1,179	1,184	1,180	1,182	0,001	1,181
610	1,190	1,189	1,185	1,189	1,186	1,188	0,001	1,187
600	1,196	1,192	1,191	1,196	1,192	1,1935	0,001	1,194
590	1,201	1,202	1,199	1,204	1,198	1,201	0,001	1,201
580	1,208	1,209	1,204	1,210	1,205	1,207	0,001	1,207
570	1,215	1,216	1,211	1,216	1,212	1,214	0,001	1,214
560	1,221	1,222	1,217	1,221	1,218	1,220	0,001	1,221
550	1,227	1,228	1,223	1,226	1,222	1,225	0,001	1,228
540	1,233	1,236	1,230	1,232	1,232	1,2325	0,0005	1,235
530	1,240	1,243	1,238	1,240	1,240	1,240	0,0005	1,241
520	1,248	1,249	1,246	1,248	1,249	1,248	0,0005	1,248
510	1,255	1,255	1,252	1,255	1,254	1,254	0,0005	1,255
500	1,262	1,264	1,258	1,263	1,262	1,262	0,0005	1,262
498	1,265	1,265	1,260	1,265	1,263	1,2635	0,0005	1,263


TAFEL IV
V
1.27
1.26
1.25
1.24
1.23
1.22
1.21
1.20
1.19
1.18
1.17
1.16
1.15
750
800
850
400 → T abs.
950

Es wurden fünf Untersuchungen mit der $Pb/Pb\,Cl_2/Cl$-Kette gemacht. Die Resultate derselben sind in der Tabelle IV wiedergegeben. Die ersten beiden dieser Versuche sind an einem Tage ausgeführt und die folgenden drei an drei aufeinander folgenden Tagen. Das benutzte Salz wurde zweimal gewechselt, ebenso auch die Elektroden. Während der Versuche wurde der Zufluss von Chlor so reguliert, dass 20 Blasen Chlor pro Minute durch die Anode strömten, welches keine Thermoströme hervorruft, wie in der Kurve (Tafel III) gezeigt war.

Tafel IV zeigt eine Kurve mit absoluter Temperatur als Ordinate und den Durchschnittswerten für E. M. F. als Abszissen, aus welcher die Werte für E, die in der Tabelle V enthalten sind, entnommen wurden. Da diese Kurve eine gerade Linie ist, muss $\frac{d\,E}{d\,T}$ eine Konstante sein.

Resultate und Schlussfolgerungen für Chlorblei.

Die zu berücksichtigende Reaktion ist die Reaktion $Pb + Cl_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2\,Cl^- (= Pb\,Cl_2) + U$ Kalorien.[1])

In der Tabelle V stellt t die Temperatur in Graden Celsius, E die entsprechende E. M. K. der Polarisation, $\frac{dE}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten und U die in grossen Wärmeeinheiten berechnete Veränderung der gesamten Energie dar, entsprechend dem zweiten thermodynamischen Gesetze.

[1]) In dieser Arbeit: 1 Kalorie = Wärme notwendig 1 kg H_2O von 15^0 auf 16^0 zu erwärmen.

Tabelle V.

t °C.	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A^1	$U-A^1 = U_{0_{el}}$	U_{0th}	Δ
660	1,153		82,5	1,86	80,6		+ 0,9
650	1,160		↑	1,84	80,7		+ 1,0
640	1,167			1,82	80,7		+ 1,0
630	1,174			1,80	80,7		+ 1,0
620	1,181			1,78	80,7		+ 1,0
610	1,187			1,76	80,7		+ 1,0
600	1,194			1,74	80,8		1,1
590	1,201			1,72	80,8		+ 1,1
580	1,207			1,70	80,8		+ 1,1
570	1,214			1,68	80,8		+ 1,1
560	1,221			1,66	80,8		+ 1,1
550	1,228			1,64	80,9		+ 1,2
540	1,235			1,62	80,9		+ 1,2
530	1,241			1,60	80,9		+ 1,2
520	1,248			1,58	80,9		+ 1,2
510	1,255			1,56	80,9		+ 1,2
500	1,262			1,54	81,0		+ 1,3
498	1,263		82,5	1,53	81,0		+ 1,3

Konstant = — 0,000679

Konstant = $U_{0_{th\ 18°}} + S_{Pb} - S_{PbCl_2}$ = 79,7 Kal.

Man kann daher setzen:

$$U = nF\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) \text{ und}$$

$$U_{0_{el}} = nF^{1)}\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) - A^1$$

wo A^1 (siehe Seite 13) in grossen Wärmeeinheiten die nach aussen abgegebene Energie darstellt, wenn ein Mol. Blei und ein Mol. Chlor bei normalem Luftdruck eine Reaktion eingehen, um Bleichlorid zu bilden. $U-A^1$

$$^{1)}\ nF = \frac{n\ 96540 \times 10^{-7}}{4{,}177\ .\ 1000\ .\ 10^{-7}} = 46{,}22.$$

ergiebt daher U_0 *El* die absolute Reaktionswärme in Kalorien ausgedrückt, die zum Vergleich mit Resultaten dient, welche thermochemische Bestimmungen ergaben.

R. Lorenz[1]) hat als Erster folgende Betrachtung angestellt.

Differenziert man die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

nach T, so ergiebt sich

$$\frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}\left(T\frac{dA}{dT}\right);$$

dies ergiebt

$$-\frac{dU}{dT} = T\frac{d^2A}{dT^2}.$$

Ist nun $\frac{d^2A}{dT^2} = 0 \quad \left(\text{da } \frac{dA}{dT} = \text{konstant}\right).$

so wird $-\frac{dU}{dT} = 0$ und also U = konstant;

mit anderen Worten: die so ermittelte Reaktionswärme ändert sich nicht mit der Temperatur während des ganzen Intervalls von 170° C.

Aus der Formel

$$dU = m \cdot c \cdot dT$$

ergiebt sich, wenn mit m_1 und m_2 die reagierenden Mole der Substanz und mit C_1 und C_2 ihre spezifische Wärme bezeichnet werden,

$$dU = m_1 c_1 dT + m_2 c_2 dT - (m_1 + m_2) c\, dT,$$

oder $$\frac{dU}{dT} = m_1 c_1 + m_2 c_2 - m c.$$

[1]) *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 186.

Da, wie oben gezeigt, U eine Konstante ist während des Intervalls von 170° C., so haben wir in diesem Bereich

$$\frac{dU}{dT} = 0 = m_1 c_1 + m_2 c_2 - mc, \quad \text{oder}$$

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = mc,$$

d. h. die Molekularwärme ist gleich der Summe der Atomwärmen.

Diese Formel (*Joule* und *Woestyns* Gesetz) erleichtert einen Vergleich der Resultate, die auf Grund elektrochemischer Untersuchungen sich ergaben, mit denjenigen aus thermo-chemischen Bestimmungen.

Um die Reaktionswärme bei 18° C. aus Untersuchungen bei 600° C. zu ermitteln, muss der ganze Kreislauf der Umwandlungen in Berücksichtigung gezogen werden. Das Blei und das Chlor gehen bei 600° C. eine Reaktion ein, um Chlorblei zu bilden. Das Chlorblei wird auf 18° abgekühlt, die abgegebene Wärme wird der Reaktionswärme bei 600° C. hinzugezählt, sodann muss die Wärmemenge, die nötig ist, um Blei und Chlor von 18° C. zurück auf 600° C. zu erwärmen, abgezogen werden; das Resultat ergiebt dann die Reaktionswärme bei 18° C.

Symbolisch ausgedrückt:

$$U_{0_{18^\circ}} = U_{0_{600^\circ}} - S_{Pb} + S_{Pb\,Cl_2}$$

$$- m_{Pb} \int_{18^\circ}^{600^\circ} c_{Pb}\, dT - m_{Cl_2} \int_{18^\circ}^{600^\circ} c_{Cl_2}\, dT + m_{Pb\,Cl_2} \int_{18^\circ}^{600^\circ} c_{Pb\,Cl_2}\, dT.$$

wo S die latente Schmelzwärme bezeichnet.

Aus elektro-chemischen Untersuchungen zwischen 500° C. und 600° C. ergiebt sich:

$$m_{Pb}\, c_{Pb} + m_{Cl_2} c_{Cl_2} = m_{Pb\,Cl_2} c_{Pb\,Cl_2}$$

wohingegen man aus thermo-chemischen Untersuchungen, unter der Anwendung der spezifischen Wärmen, welche in den Tabellen von *Landolt* und *Boernstein* gegeben sind, erhält:

$$m_{Pb}\ c_{Pb} + m_{Cl_2}\ c_{Cl_2} < m_{Pb\ Cl_2}\ c_{Pb\ Cl_2}$$

Die Abweichung lässt sich durch die Ungenauigkeit in der Ermittlung der spezifischen Wärme für Blei und Chlorblei erklären. Es sind wenig Angaben für die Werte dieser spezifischen Wärme vorhanden, und ihre Veränderung mit der Temperatur ist nicht bekannt.

Wenn das Gesetz, dass die Summe der Atomwärmen gleich ist der Molekularwärme, anwendbar ist zwischen 18° C. und dem Schmelzpunkt für Chlorblei, was scheinbar durch thermo-chemische Untersuchungen bestritten wird, so wären nur die latenten Schmelzwärmen von Blei und Chlorblei zu berücksichtigen, d. h.

$$U_{18} = U_{650°} - S_{Pb} + S_{Pb\ Cl_2},$$

welche Gleichung den folgenden Untersuchungen zugrunde gelegt ist, in denen die Reaktionswärmen aus elektro-chemischen Untersuchungen mit denjenigen aus thermo-chemischen Untersuchungen verglichen wurden.

Die Reaktionswärme bei 18° C. von Blei und Chlor sind von *Thomsen* und *Berthelot* unabhängig ermittelt worden. Ersterer erhielt den Wert 83,2 Kalorien und der letztere 84,3 Kalorien. Von diesen beiden Resultaten ist das letztere zum Vergleich mit elektro-chemischen Untersuchungen herangezogen, weil es viel später ermittelt wurde. Die latente Schmelzwärme von Blei ist nach den Untersuchungen von *Rudberg* 1,2 Kalorien und diejenigen für Bleichlorid nach *Ehrhardt* 5,8 Kalorien.

Setzt man die latenten Wärmen gleich S_{Pb} und $S_{Pb\ Cl_2}$, so ergiebt sich aus elektro-chemischen Resultaten

$$U_{0\,el\,(t=18^{\circ})} = U_{0\,el\,(t=600^{\circ})} - S_{Pb} + S_{Pb\,Cl_2} = 85{,}4 \text{ Kal.},$$

was 1,5 % höher ist als der thermo-chemisch ermittelte Wert.

B. Versuche mit einer Mischung von Chlorblei und Chlorkalium als Elektrolyt.

$$([Pb]\,[Pb\,Cl_2 + K\,Cl\,(1:1)]\,[Cl_2])$$

Es wurde eine Reihe von vier Versuchen gemacht mit Blei und Chlor als Elektroden und einer eutektischen Mischung (1 : 1) von Chlorblei und Chlorkalium als Elektrolyt. Die angewandte Methode war dieselbe wie die für die Messungen der E. M. K. der einfachen Chlorbleikette.

Tabelle VI zeigt die Resultate dieser Untersuchungen.

Tabelle VI.

t°C.	E						
	I	II	III	IV	Durchschnitt	Genauigkeits-Mass	E. aus der Kurve
700	1,155	–	–	—	—	—	–
675	1,176	1,196	1,193	1,184	1,187	0,0035	1,187
650	1,192	1,209	1,207	1,205	1,203	0,003	1,203
625	1,210	1,220	1,221	1,221	1,218	0,002	1,219
600	1,229	1,241	1,239	1,238	1,237	0,002	1,236
575	1,250	1,255	1,254	1,255	1,2535	0,001	1,252
550	1,267	1,270	1,270	1,271	1,2695	0,001	1,2685
525	1,280	1,287	1,286	1,287	1,285	0,001	1,285
500	1,298	1,302	1,302	1,301	1,301	0,0005	1,301
475	1,312	1,318	1,317	1,317	1,316	0,001	1,3175
450	1,328	1,335	1,333	1,333	1,332	0,001	1,334
425	1,343	1,350	1,348	1,349	1,3475	0,001	1,350
407	1,358	1,362	1,362	1,363	1,361	0,001	1,362

Tabelle VII.

t°C.	E		
	$PbCl_2$	$PbCl_2 + KCl$	ΔE
650	1,160	1,203	0,043
625	1,177	1,219	0,042
600	1,194	1,236	0,042
575	1,211	1,252	0,041
550	1,228	1,2685	0,0405
525	1,245	1,285	0,040
500	1,262	1,301	0,039

Tabelle VII gibt eine vergleichende Gegenüberstellung dieser Resultate mit denjenigen der einfachen Bleichlorid-Kette.

ΔE bedeutet den Unterschied der beiden Ergebnisse, welcher zu erklären ist durch verschiedene Ionen-Konzentration, welche man durch das Massenwirkungsgesetz erwarten kann.

C. Versuche mit Chlorkadmium.

Es folgt nun eine Reihe von vier Versuchen, welche bezweckten, die Reaktionswärme der Kadmium-Chlorkadmium-Chlor-Kette zu ermitteln und war dabei dieselbe Methode angewandt wie für die Chlorblei-Messungen. Das benutzte Kadmium wurde elektrolytisch aus Kadmiumchlorid gewonnen, es war daher rein, wie auch das als Elektrolyt dienende Kadmiumchlorid. Die Messungen wurden zwischen 740° C. und 560° C. (dem Schmelzpunkt für Kadmiumchlorid) vorgenommen. Die Resultate sind in den Tabellen VIII und IX wiedergegeben.

Da die Berechnungen zeigten, dass $\frac{dE}{dT}$ und weiterhin U Konstanten sind, ist die Summe der Atomwärmen gleich der Molekularwärme (s. Seite 42)

$$U = 46{,}22 \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) = 87{,}1 \text{ Kalorien.}$$

Nach Abzug von A^1, der Arbeit des Chlors an der Luft, ergiebt sich

$$U_{0_{el\,(t=600^\circ)}} = 85{,}3 \text{ Kalorien.}$$

Tabelle VIII.

t°C.	E						
	I	II	III	IV	Durchschnitt	Genauigkeits-Mass	E. aus der Kurve
740	1,136	1,124	1,119	1,126	1,126	0,0025	1,123
730	1,142	1,130	1,124	1,136	1,133	0,003	1,131
720	1,148	1,136	1,131	1,142	1,139	0,003	1,1385
710	1,155	1,142	1,139	1,150	1,1465	0,003	1,146
700	1,161	1,149	1,146	1,159	1,154	0,003	1,1535
690	1,167	1,157	1,151	1,164	1,160	0,003	1,161
680	1,174	1,165	1,158	1,169	1,1665	0,002	1,1685
670	1,182	1,172	1,165	1,175	1,1735	0,0025	1,176
660	1,189	1,179	1,172	1,182	1,1805	0,0025	1,183
650	1,198	1,186	1,182	1,190	1,189	0,0025	1,1905
640	1,206	1,193	1,191	1,196	1,1965	0,0025	1,198
630	1,212	1,201	1,200	1,202	1,204	0,002	1,2065
620	1,218	1,209	1,210	1,211	1,212	0,0015	1,213
610	1,226	1,216	1,218	1,217	1,219	0,002	1,2205
600	1,235	1,223	1,226	1,226	1,2275	0,002	1,228
590	1,243	1,230	1,235	1,234	1,2355	0,002	1,2355
580	1,251	1,238	1,244	1,243	1,244	0,002	1,243
570	1,259	1,245	1,253	1,251	1,252	0,002	1,2505
560	1,266	1,252	1,262	1,261	1,260	0,002	1,258

Tabelle IX.

t°C.	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A^1	$U - A^1 = U_{0_{el}}$	$U_{0_{th}}$
740	1,123		87,1	2,02	85,1	
730	1,131		↑	2,00	85,1	
720	1,1385			1,98	85,1	
710	1,146			1,96	85,1	
700	1,1535			1,94	85,2	
690	1,161			1,92	85,2	
680	1,1685			1,90	85,2	
670	1,176			1,88	85,2	
660	1,183			1,86	85,2	
650	1,1905			1,84	85,3	
640	1,198			1,82	85,3	
630	1,2065			1,80	85,3	
620	1,213			1,78	85,3	
610	1,2205			1,76	85,3	
600	1,228			1,74	85,4	
590	1,2355			1,72	85,4	
580	1,243			1,70	85,4	
570	1,2505		↓	1,68	85,4	
560	1,258		87,1	1,66	85,3	

Konstant $= -0{,}000750$

Konstant $= U_{0_{th\ 18°}} + S_{Cd} - S_{Cd\,Cl_2} = 95{,}1$ Kal. $- S_{Cd\,Cl_2}$

$$U_{0_{el\ (t=18°)}} = U_{0_{el\ (t=600°)}} - S_{Cd} + S_{Cd\,Cl_2} = (85{,}3 - 1{,}5 + S_{Cd\,Cl_2})\ \text{Kalor.}$$
$$= (83{,}8 + S_{Cd\,Cl_2})\ \text{Kalorien.}$$

Nach thermo-chemischen Untersuchungen stellt der Wert 93,6 Kalorien die Reaktionswärme bei 18° C. dar.

Die latente Schmelzwärme von Kadmiumchlorid ist noch nicht ermittelt, so dass ein Vergleich der Resultate nicht gemacht werden kann. Es scheint jedoch, dass der Wert von 9,8 Kalorien, welcher nach elektrochemischen und thermo-chemischen Angaben diese latente Schmelzwärme darstellen sollte, recht hoch ist, so dass

man wohl annehmen kann, dass die Abweichung der Reaktionswärme, welche auf diesen beiden Wegen ermittelt wurde, ungefähr gleich derjenigen der Chlorbleikette ist (nämlich 1,5 %).

D. Versuche mit Bleibromid.

Es wurden vier Versuche ausgeführt, um die Reaktionswärme von Blei und Brom zur Bildung von Bleibromid zu ermitteln, und zwar bei Temperaturen zwischen 600° C. und 367° C. (dem Schmelzpunkt von Bleibromid). Diese Versuche fanden an verschiedenen Tagen statt und der Elektrolyt und die Elektroden wurden dreimal ausgewechselt. Das als Elektrolyt benutzte Salz war rein, wie auch das Blei. Da Bleibromid bei hohen Temperaturen von der Luft angegriffen wird, unter Freiwerden von Brom und Bildung von Bleioxyd, erschien es angebracht, eine grosse Menge Salz zu verwenden, um zu verhüten, dass diese Oberflächenwirkung von Einfluss auf die Tätigkeit der Zelle sei.

Es wurde versucht, Brom in ähnlicher Weise zu erzeugen, wie das Chlor. Die Wirkung des Broms auf den Gummi war so stark, dass es sich als notwendig ergab, den Apparat ganz aus Glas herzustellen. Da das erzeugte Brom beim Abkühlen flüssig wurde, war es schwierig, es in geeigneter Weise der Anode zuzuführen. Es war deshalb ratsam, flüssiges Brom zu verwenden, welches von *Kahlbaum*-Zürich bezogen wurde und sich als rein erwies; da Brom keine Wirkung auf Sauerstoff ausübt, war es nicht notwendig, bei der Einführung in den Apparat (Fig. III) besondere Vorsicht zu üben.

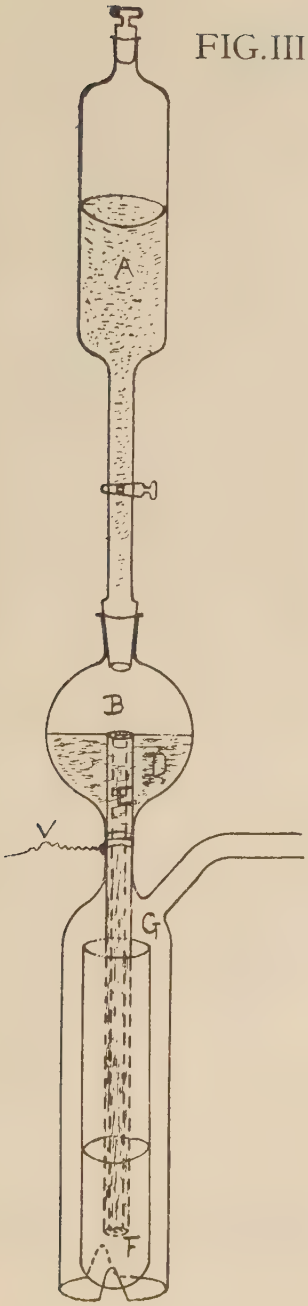


FIG. III

Das Brom tritt mittelst des Trichters *A* in das Gefäss *B* ein. Die Flüssigkeit ging durch die hohle Elektrode *E*, wurde durch die Erhitzung vergast und stieg in Form von Blasen durch das Schmelzgut *F*, um das Gefäss bei *G* zu verlassen; das Gas wurde dann über konzentrierte Schwefelsäure geführt und in einer Lösung von Natriumhydroxyd absorbiert. *V* ist der Verbindungsdraht, welcher mehrmals um die Elektrode gewickelt war und durch ein Loch im Glas, welches nachher durch Wasserglas verschlossen wurde, heraustrat. Es war notwendig, ein Dichtungsmittel *D* anzuwenden, welches dem Einfluss vom Brom standhielt. Gips, Wasserglas, Paraffin und Blei wurden in der angegebenen Reihenfolge nacheinander angewandt. Sie erwiesen sich aber als unbrauchbar. Sodann wurde eine Lage Asbest mit einer Mischung von Wasserglas und Asbest und mehreren

Tabelle X.

t°C.	E						
	I	II	III	IV	Durchschnitt	Genauigkeits-Mass	E. aus der Kurve
640	0,897	0,905	0,891	—	0,898	0,005	0,8995
620	0,914	0,919	0,904	—	0,913	0,005	0,9135
600	0,932	0,932	0,920	—	0,928	0,005	0,928
580	0,944	0,948	0,934	—	0,942	0,005	0,942
560	0,957	0,962	0,948	0,956	0,956	0,004	0,957
540	0,972	0,976	0,966	0,970	0,972	0,003	0,971
520	0,990	0,991	0,981	0,986	0,987	0,0035	0,985
500	1,004	1,004	0,995	1,001	1,001	0,003	0,9995
480	1,017	1,019	1,009	1,015	1,017	0,003	1,014
460	1,030	1,030	1,024	1,030	1,0285	0,0025	1,0285
440	1,041	1,040	1,040	1,044	1,041	0,001	1,043
420	1,054	1,054	1,054	1,059	1,055	0,002	1,057
400	1,067	1,070	1,070	1,071	1,0695	0,001	1,071
380	1,080	1,085	1,084	1,086	1,084	0,002	1,085
367	1,091	1,095	1,094	1,095	1,094	0,001	1,0945

Lagen von Wasserglas obenauf, versucht, mit höchst zufriedenstellenden Resultaten.

Fig. III zeigt die Anode, wie sie bei diesen Versuchen angewandt war. Da es kein Mittel gab, den Zufluss des Broms zu regulieren, wurde die Elektrode vor dem Versuch gesättigt. Nachher wurde das Brom abgestellt und der Versuch ausgeführt, ohne dass ein Zufluss von Brom stattfand.

Die Resultate dieser Ermittlungen sind in Tabellen X und XI wiedergegeben. Der Wert $\frac{d\,E}{d\,T}$ ist eine Konstante (= 0,000714).

Die bei diesen Versuchen erreichte Reaktionswärme war gleich 70,2 Kalorien bei 500° C.

Tabelle XI.

t°C.	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A[1]	U-A = $U_{0_{el}}$	$U_{0_{th}}$	Δ
640	0,8995		71,7	1,82	69,9		1,25
620	0,9135		↑	1,78	69,9		1,25
600	0,928			1,74	70,0		1,35
580	0,942			1,70	70,0		1,35
560	0,957			1,66	70,0		1,35
540	0,971			1,62	70,1		1,45
520	0,985			1,58	70,1		1,45
500	0,9995			1,54	70,2		1,55
480	1,014			1,50	70,2		1,55
460	1,0285			1,46	70,2		1,55
440	1,043			1,42	70,3		1,65
420	1,057			1,38	70,3		1,65
400	1,071			1,34	70,4		1,75
380	1,085			1,30	70,4		1,75
367	1,0945		71,7	1,28	70,4		1,75

Konstant = — 0,000714

Konstant = $U_{0_{th\ 18°}} + S_{Pb} + S_{Br_2} - S_{Pb\,Br_2}$ = 68,65 Kal.

Die Reaktionswärme bei 18° C. ist gleich

$$U_{0_{el\,(t=500°)}} - S_{Pb} - S_{Br_2} + S_{Pb\,Br_2} = 70{,}2 - 1{,}2 - 7{,}1 + 4{,}5 \text{ Kal.}$$
$$= 66{,}4 \text{ Kalorien,}$$

wo S_{Br_2} die latente Verdampfungswärme von Brom bedeutet.

Aus thermo-chemischen Angaben ergiebt sich

$$U_{0_{th\,(t-18°)}} = 64{,}85 \text{ Kalorien,}$$

welches von den elektro-chemischen Angaben um 2,0 % abweicht.

E. Versuche mit Kadmiumbromid.

Es ist dann eine Reihe von drei Versuchen ähnlich denjenigen mit Bleibromid ausgeführt worden, um die E. M. K. der Kette-Kadmium Kadmiumbromid Brom zu ermitteln. Die Resultate sind in Tabellen XII und XIII enthalten. Die berechnete Reaktionswärme ist gleich 72,6 Kalorien bei 650° C.

Umgerechnet für 18° C. erhalten wir

$$U_{0_{el\,(t=18°)}} = U_{0_{el\,(t=650°)}} - S_{Cd} - S_{Br_2} + S_{Cd\,Br_2} = (64{,}0 + S_{Cd\,Br_2})\ \text{Kal.}$$

Thermo-chemische Angaben geben für die Reaktionswärme bei 18°

$$U_{0_{th\,18°}} = 75{,}6 \text{ Kalorien.}$$

Da die latente Schmelzwärme des Kadmiumbromids nicht bekannt ist, war ein näherer Vergleich der thermischen und elektrischen Versuche nicht möglich.

Tabelle XII.

t°C.	E					
	I	II	III	Durchschnitt	Genauigkeits-Mass	E. aus der Kurve
720	0,962	—	—	—	—	0,953
700	0,975	—	0,957	0,966	0,009	0,966
680	0,989	0,981	0,968	0,979	0,008	0,979
670	0,993	0,989	0,976	0,986	0,008	0,9855
660	0,999	0,995	0,984	0,993	0,006	0,992
650	1,005	0,999	0,991	0,998	0,005	0,999
640	1,012	1,005	0,997	1,005	0,005	1,0055
630	1,018	1,011	1,010	1,013	0,003	1,012
620	1,025	1,017	1,016	1,019	0,004	1,0185
610	1,031	1,023	1,023	1,026	0,004	1,025
600	1,037	1,030	1,030	1,032	0,003	1,032
590	1,042	1,037	1,034	1,038	0,003	1,0385
580	1,049	1,042	1,042	1,044	0,003	1,045

Tabelle XIII.

t°C.	E	$\frac{dE}{dT}$	U	A^1	$U - A^1 = U_{0_{el}}$	$U_{0_{th}}$
720	0,953	Konstant = —0,0007423	74,45	1,98	72,5	Konstant $= U_{0_{th\,18°}} + S_{Ca} + S_{Br_2} - S_{Ca\,Br_2}$ $= (84{,}2 - S_{Ca\,Br_2})$ Kal.
700	0,966		↑	1,94	72,5	
680	0,979			1,90	72,5	
670	0,9855			1,88	72,6	
660	0,992			1,86	72,6	
650	0,999			1,84	72,6	
640	1,0055			1,82	72,6	
630	1,012			1,80	72,6	
620	1,0185			1,78	72,7	
610	1,025			1,76	72,7	
600	1,032			1,74	72,7	
590	1,0385		↓	1,72	72,7	
580	1,045		74,45	1,70	72,7	

F. Versuche mit festen Ketten.

Infolge des Unterschiedes zwischen den berechneten Werten der Reaktionswärme aus thermischen und elektrochemischen Untersuchungen wurden einige Potentialmessungen der Kette $\underset{\text{fest}}{\text{Blei}}/\underset{\text{fest}}{\text{Bleibromid}}/\underset{\text{flüssig}}{\text{Brom}}$ versucht. Der Zweck war zu ermitteln, ob U eine Konstante bei veränderlichen Temperaturen blieb, wie im geschmolzenen Zustande. Da das Brom das Bleibromid durchdringt, wodurch es mit dem Blei in Berührung kommt, wenn es nicht genügend isoliert ist, war die Zelle in der in Fig. IV gezeigten Form konstruiert. (Durch die Berührung des Broms mit dem Blei wurde eine Depolarisation verursacht.)

Der Widerstand des festen Bleibromids betrug 10^{12} Ohm, wodurch es notwendig wurde, statische Messungen

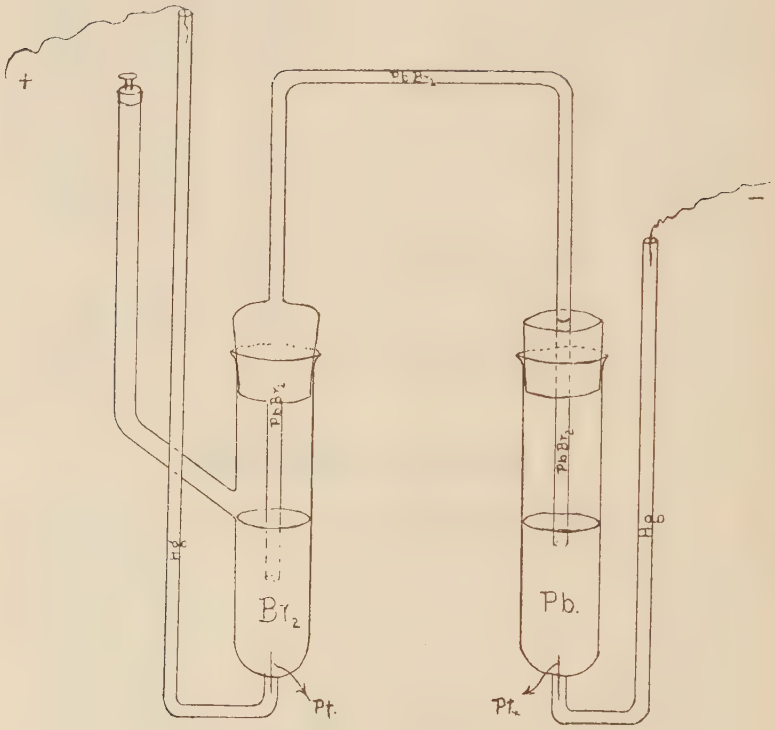


FIG. IV

der E. M. K. mit einem empfindlichen Elektrometer auszuführen. Es sind vier Messungen an verschiedenen Tagen ausgeführt und die folgenden Werte für die E. M. K. bei der Temperatur von ungefähr 20° C. erhalten worden:

1,26 Volt,
1,29 Volt,
1,28 Volt,
1,30 Volt.

Der Durchschnittswert aller vier Ergebnisse ist 1,28 Volt. Infolge der Schwierigkeiten, die mit diesem Versuch verbunden waren, ist dieses Resultat nicht sehr genau.

Wiederholt wurden Versuche mit einem sehr empfindlichen Instrument gemacht, um eine grössere Genauigkeit als 2% zu erhalten. Der Widerstand der Zelle selbst war jedoch so gross, dass man nach längerer Arbeit mit diesen festen Ketten es als unmöglich erkannte, genaue Messungen, wie sie notwendig wären, um eine Beziehung zwischen der Molekularwärme und der Summe der Atomwärme festzusetzen, auszuführen.

VI. Zusammenstellung und Schluss.

Es folgen nun in übersichtlicher Anordnung die Resultate der gesamten Untersuchungen. Da es sich in allen Fällen ergab, dass die E. M. K. innerhalb gewisser Grenzen eine lineare Funktion der Temperatur sei, lassen sich die Resultate am deutlichsten durch eine Reihe von Gleichungen ersten Grades ausdrücken.

$$Pb \,/\, Pb\,Cl_2 \,/\, Cl_2$$

$E = 1{,}263 - 0{,}000679\,(t - 498^0)$ zwischen $t = 498^0$ und $t = 660^0$
(Volt)

$$Pb \,/\, [Pb\,Cl_2 + K\,Cl\,(1:1)] \,/\, Cl_2$$

$E = 1{,}362 - 0{,}000653\,(t - 407^0)$ zwischen $t = 407^0$ und $t = 675^0$
(Volt)

$$Pb \,/\, Pb\,Br_2 \,/\, Br_2$$

$E = 1{,}0945 - 0{,}000714\,(t - 367^0)$ zwischen $t = 367^0$ und $t = 640^0$
(Volt)

$$Cd \,/\, Cd\,Cl_2 \,/\, Cl_2$$

$E = 1{,}258 - 0{,}000750\,(t - 560^0)$ zwischen $t = 560^0$ und $t = 740^0$
(Volt)

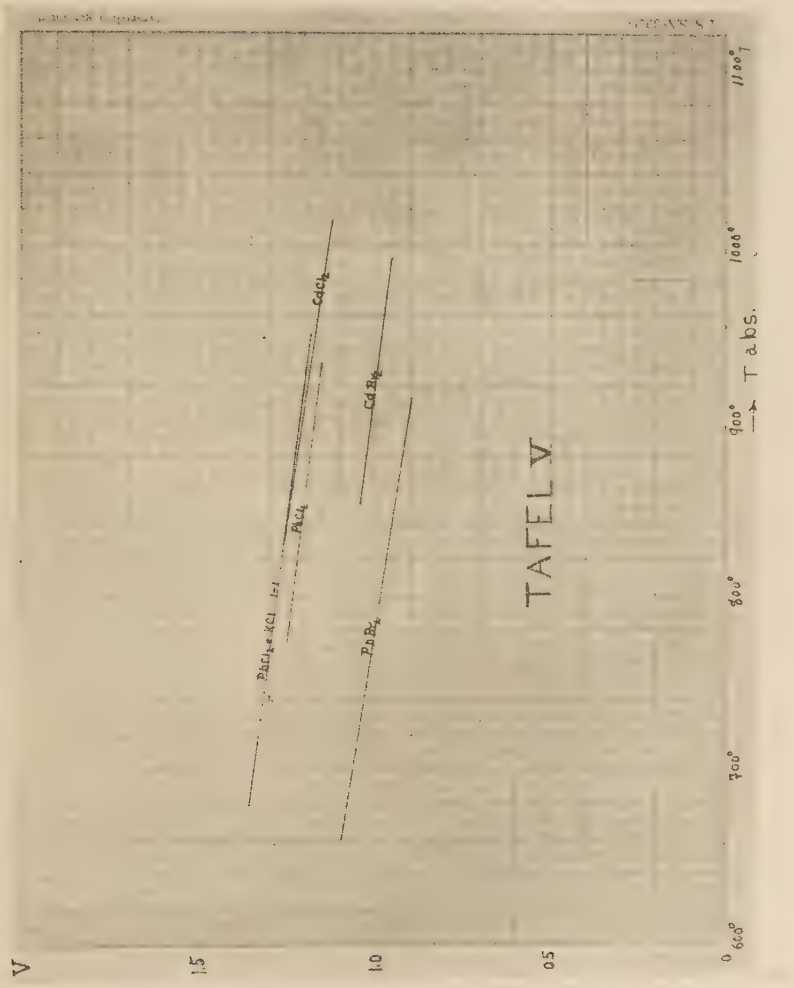
$$Cd \,/\, Cd\,Br_2 \,/\, Br_2$$

$E = 1{,}045 - 0{,}000742\,(t - 580^0)$ zwischen $t = 580^0$ und $t = 720^0$
(Volt)

Desgleichen auch die feste Kette $Pb \,/\, Pb\,Br_2 \,/\, Br_2$.

$E = 1{,}28$ Volt bei 20^0 C.
(Volt)

Diese Resultate sind in der Tafel V wiedergegeben.


V
1.5
1.0
0.5
0
600°
700°
800°
900°
1000°
1100°
T abs.
CdCl2
CdBr2
PbCl2
PbCl2 + KCl 1:1
PbBr2
TAFEL V

Die Untersuchungen enthielten auch unabhängige Angaben über die Schmelzpunkte der verschiedenen Salze:

$$Pb\,Cl_2 = 498^0\ \text{C.}$$
$$Pb\,Cl_2 + K\,Cl\,(1:1) = 407^0\ \text{C.}$$
$$Pb\,Br_2 = 367^0\ \text{C.}$$
$$Cd\,Br_2 = 580^0\ \text{C.}$$
$$Cd\,Cl_2 = 560^0\ \text{C.}$$

Die Werte sind jedenfalls innerhalb $^1/_2$ % genau.

Unter der Annahme, dass die Reaktionen direkt umkehrbar seien, gibt der zweite thermo-dynamische Hauptsatz ein Mittel, die Reaktionswärmen aus der gemessenen E. M. K. in abhängiger Veränderung mit der Temperatur zu berechnen.

Die Resultate dieser Berechnungen sind als ein Teil der thermo-chemischen Reaktion weiter unten angegeben; die Kalorienwerte entsprechen den in Abschnitt V mit $U_{0_{el}}$ bezeichneten.

$$Pb + Cl_2 = Pb\,Cl_2 + 81{,}9 \text{ grosse Kalorien,}$$
$$Cd + Cl_2 = Cd\,Cl_2 + 85{,}2 \quad \text{„ „}$$
$$Pb + Br_2 = Pb\,Br_2 + 70{,}1 \quad \text{„ „}$$
$$Cd + Br_2 = Cd\,Br_2 + 72{,}6 \quad \text{„ „}$$

Die folgenden Resultate sind diejenigen für berechnete Reaktionswärme, die auf 18° C. reduziert sich ergeben. Die thermo-chemischen Werte sind ihnen beigefügt. Ausserdem ist auch noch die Abweichung der berechneten von den thermo-chemischen gegeben.

Da in dem Fall von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid die Schmelzwärmen nicht bekannt sind, wurden diese berechneten Werte nur angenähert angegeben.

Kette	Thermo-Chem.	Berechnete	Abweichung
$Pb\ Cl_2$	84,3 Kal.	85,4 Kal.	1,1 Kal.
$Pb\ Br_2$	64,85 „	66,4 „	1,55 „
$Cd\ Cl_2$	93,6 „	90—95 Kal.	—
$Cd\ Br_2$	75,6 „	70—75 „	—

Die Resultate der vorliegenden Arbeit stimmen insbesondere bei Bleichlorid mit den Resultaten von *Weber* überein und es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass bei der Polarisation von geschmolzenen Salzen durch Elektrolyse (unter den Umständen, bei denen *Weber* gearbeitet hat) keine Uebersättigungs-Erscheinung eingetreten ist.

Die oben beschriebenen Untersuchungen wurden in dem elektro-chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich während des Sommer- und des Wintersemesters 1905 und des Sommersemesters 1906 ausgeführt.

Zum Schluss spreche ich meinen aufrichtigen Dank dem Herrn Professor Dr. *R. Lorenz* aus, nicht nur für die Freundlichkeit und das Interesse, welche er jederzeit während der Arbeit zeigte, sondern auch für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir seine aussergewöhnlichen Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiete geschmolzener Elektrolyte zur Verfügung stellte.

Lebenslauf.

Ich wurde am 21. November 1882 in Cincinnati, Ohio, U. S. A. geboren. Vom fünften bis zum dreizehnten Jahre besuchte ich die «Primary Schools» dieser Stadt und trat dann in die «High School» ein, von welcher ich vier Jahre später ein Diplom erhielt. Zu Anfang des Wintersemesters 1900 bestand ich das Aufnahmeexamen der Harvard Universität, studierte daselbst während der nächsten vier Jahre, indem ich mich speziell der Chemie widmete. Im Jahre 1904 erlangte ich den Grad «Bachelor of Arts». Im Wintersemester 1904/5 arbeitete ich unter der Leitung von Prof. Dr. *Lunge* am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich und am Anfang des nächsten Semesters begann ich die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. *Lorenz* in demselben Institut. Diese Arbeit nahm mich drei Semester in Anspruch und nach Beendigung derselben widmete ich mich Studien an der Sorbonne in Paris.

MILTON GEORGE FOX.